

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigemi WAKABAYASHI

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: WATER-BASED INK

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-382311	December 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 8 2 3 1 1  
Application Number:

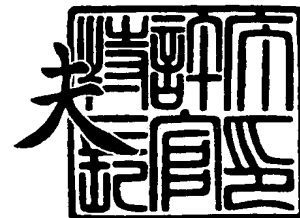
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 8 2 3 1 1 ]

出 願 人                      花王株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0978

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 若林 繁美

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系インク

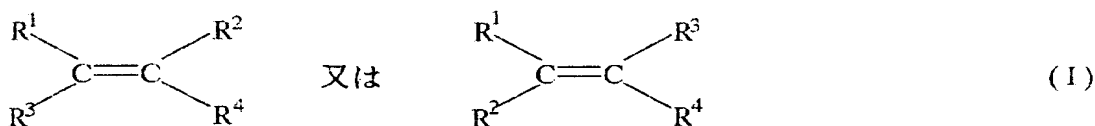
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数13以上のアルキル基を側鎖に有する水分散性ポリマーのポリマー粒子の水分散体及び疎水性染料を含有してなる水系インク。

【請求項 2】 疎水性染料が銅フタロシアニン系染料、キノフタロン系染料及びキサンテン系染料からなる群より選ばれた 1 種以上である請求項 1 記載の水系インク。

【請求項 3】 水分散性ポリマーが、式(I)：

【化 1】



〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基、 $R^3$  は水素原子、カルボキシル基、 $COOR^5$  基 ( $R^5$  は炭素数13以上のアルキル基を示す) 又は  $CONR^5R^6$  基 ( $R^5$  は前記と同じ。  $R^6$  は水素原子又はアルキル基又はアリール基、 $R^4$  は  $COOR^5$  基 ( $R^5$  は前記と同じ) 又は  $CONR^5R^6$  基 ( $R^5$  及び  $R^6$  は前記と同じ) を示す〕

で表されるモノマーと、塩生成基含有モノマーと、式(I) で表されるモノマー及び塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させてなるビニルポリマーである請求項 1 又は 2 記載の水系インク。

【請求項 4】 水分散性ポリマーがアニオン性塩生成基を有し、その酸価が 30～120mgKOH/gである請求項 1～3 いずれか記載の水系インク。

【請求項 5】 水分散性ポリマーが有するアルキル基の側鎖が直鎖状である請求項 1～4 いずれか記載の水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系インクに関する。更に詳しくは、インクジェット記録用インク等として好適に使用しうる水系インクに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

疎水性染料を含有するポリマー粒子の水分散体（以下、「染料含有ポリマー分散体」という）を含有する水系インクは、染料含有ポリマー分散体の特徴である耐水性及び耐ブリード性と、染料系インクの特徴である鮮明性、色再現性及び高印字濃度とを兼備するという特徴を有する。このような染料含有ポリマー分散体が用いられた水系インクの例として、ビニル重合体に疎水性染料を含浸させた色材（例えば、特許文献1参照）、水分散性ポリエステルに水不溶性染料を含浸させた染料含有ポリマー分散体（例えば、特許文献2参照）、水分散性ポリマーとしてグラフト型樹脂が用いられた染料含有ポリマー分散体（例えば、特許文献3～5参照）が知られている。

#### 【0003】

しかしながら、水系インク、特にインクジェット用途に利用されている水系インク中には、染料含有ポリマー分散体のほかに紙表面でのインク浸透性を制御するための水溶性有機溶媒（以下、「浸透性制御溶媒」という）、界面活性剤等が添加されている。浸透性制御溶媒として、一般に、グリコールエーテル、2-ピロリドン、イソプロパノール等が用いられているが、これらの溶媒は水分散性ポリマーを溶解するため、これをインク中に配合すると樹脂が溶解し、膨潤するため、水分散体が破壊し、結果的にインクの増粘、分散体の粒径増大、極端な場合には凝集沈殿を起すという問題がある。

#### 【0004】

また、従来の染料含有ポリマー分散体では、上記のような溶媒をインク中に配合すると樹脂分散体に内包されている疎水性染料が溶媒に溶解して液相に抽出されるため、インクを長期間保存すると染料が析出する問題がある。界面活性剤に関しては、HLBの低いノニオン活性剤を用いると、上記と同様に分散体を破壊するので、同様の問題が生じる。

#### 【0005】



そこで、これらの問題を解消するするために、染料含有ポリマー分散体に悪影響を与えがたい多価アルコール等の水溶性有機溶媒や、HLB の高いノニオン活性剤、イオン性活性剤等の界面活性剤等の配合剤を添加することが考えられている。しかし、このような配合剤を多量に添加した場合には、ブリードが生じたり、印字濃度が低下する等の欠点がある。そこで、染料含有ポリマー分散体に含有される染料の量を低減させることも考えられるが、この場合には、印字濃度や色再現性が低下するという欠点がある。

**【0006】****【特許文献1】**

特開昭54-058504号公報

**【特許文献2】**

特開平07-34023号公報

**【特許文献3】**

特開平08-035081号公報

**【特許文献4】**

特開平08-048498号公報

**【特許文献5】**

特開平09-024680号公報

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、保存安定性に優れ、高い印字濃度を発現し、色調に優れ、耐擦過性に優れた印字物を与える水系インクを提供することを課題とする。本発明は、またインクジェット記録に使用した際に、前記特性に加えて、印字信頼性に優れた水系インクを提供することを課題とする。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、炭素数13以上のアルキル基を側鎖に有する水分散性ポリマーのポリマー粒子の水分散体（以下、「染料含有ポリマー粒子水分散体」という）及び疎水性染料を含有してなる水系インクに関する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明の水系インクは、水分散性ポリマーのポリマー粒子の水分散体及び疎水性染料を含有するものであり、前記水分散性ポリマーとして、炭素数13以上のアルキル基を側鎖に有する水分散性ポリマーが用いられている点に、1つの大きな特徴がある。

## 【0010】

疎水性染料は、(1) 炭素数13以上のアルキル基を側鎖に有する水分散性ポリマー（以下、単に「水分散性ポリマー」という）のポリマー粒子に含有され、疎水性染料を含有するポリマー粒子の水分散体となって水系インクに含有されているか、(2) 疎水性染料が、界面活性剤又は水溶性ポリマーで水中に分散されて染料水分散体となり、水分散性ポリマーのポリマー粒子の水分散体とともに水系インクに含有されている。

## 【0011】

顔料を界面活性剤で分散させる際の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又は両性界面活性剤が挙げられる。これらの中では、分散安定性及び吐出性の観点から、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のNa塩〔例えば、花王（株）製、商品名：デモールN、デモールRN、デモールMS等〕、カルボン酸型高分子活性剤〔例えば、花王（株）製、商品名：ポイズ520、ポイズ521、ポイズ530等〕が好ましい。

## 【0012】

界面活性剤の量は、インクにおける色材の分散安定性及びインクの吐出性の観点から、顔料100重量部に対して、界面活性剤1～120重量部、好ましくは3～70重量部、更に好ましくは5～30重量部であることが望ましい。

## 【0013】

顔料を水中に分散させる際に用いられる水溶性ポリマーとしては、水溶性ビニルポリマー、水溶性エステルポリマー、水溶性ウレタンポリマー等が挙げられる。これらのポリマーの中では、水溶性ビニルポリマーが好ましい。

## 【0014】

本明細書でいう「水溶性ポリマー」とは、中和後に25℃の水100 gに対する溶解度が1 g以上のポリマーをいう。

【0015】

本発明の水系インクには、かかる水分散性ポリマーが用いられているので、種々の有機溶媒が配合された場合であっても、物性が安定した色材を得ることができるため、印字濃度、耐ブリード及びフェザリングが改善され、高い印字品質を発現させることができる。

【0016】

水分散性ポリマーが有するアルキル基の側鎖の炭素数は、インク配合物に対する保存安定性の観点から、13以上、好ましくは18以上、更に好ましくは22以上である。また、水分散体は、炭素数13以上のアルキル基を有するモノマー及びこのモノマーと共重合可能なモノマーを含有するモノマー組成物を重合させて得られたポリマーが用いられているため、このアルキル基の側鎖の炭素数は、共重合可能なモノマーとの重合性又は炭素数13以上のアルキル側鎖に変換する反応の反応性を高める観点から、好ましくは30以下、より好ましくは28以下、更に好ましくは26以下である。これらの観点から、水分散性ポリマーが有するアルキル基の側鎖の炭素数は、13以上、好ましくは13～30、より好ましくは14～28、更に好ましくは16～22である。

【0017】

水分散性ポリマーが有するアルキル基の側鎖は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよいが、インク配合物に対する保存安定性の観点から、直鎖状であることが好ましい。

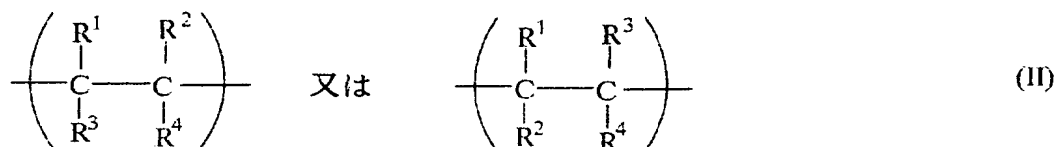
【0018】

好適な水分散性ポリマーの代表例としては、式(II)：

【0019】



## 【化2】



## 【0020】

〔式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基、 $\text{R}^3$  は水素原子、カルボキシル基、 $\text{COOR}^5$  基 ( $\text{R}^5$  は炭素数13以上のアルキル基を示す) 又は  $\text{CONR}^5\text{R}^6$  基 ( $\text{R}^5$  は前記と同じ。  $\text{R}^6$  は水素原子又はアルキル基又はアリール基、 $\text{R}^4$  は  $\text{COOR}^5$  基 ( $\text{R}^5$  は前記と同じ) 又は  $\text{CONR}^5\text{R}^6$  基 ( $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は前記と同じ) を示す〕

で表される繰返し構造 (以下、「繰返し構造(I)」という) と、塩生成基含有繰返し構造を有するポリマーが挙げられる。

## 【0021】

$\text{R}^4$  は、 $\text{COOR}^5$  基又は  $\text{CONR}^5\text{R}^6$  基である。 $\text{R}^5$  は、アルキル基の側鎖を構成するものであるから、炭素数13以上のアルキル基であるが、好ましくは炭素数13~30のアルキル基、より好ましくは18~26のアルキル基である。

## 【0022】

$\text{R}^6$  は、水素原子又はアルキル基又はアリール基である。アルキル基の中では、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、炭素数1~26のアルキル基がより好ましい。また、アリール基の中では、炭素数6~12のアリール基が好ましく、炭素数6~8のアリール基がより好ましい。

## 【0023】

水分散性ポリマーは、例えば、

1. (A) 重合後、繰返し構造(I) となるモノマー (以下、「モノマー(I)」という)、(B) 重合後、塩生成基含有繰返し構造となる塩生成基含有モノマー、及び (C) (A) モノマー(I) 及び (B) 塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマー (以下、「共重合可能なモノマー」という) を含有するモノマー組成物を重合させて製造する方法 (以下、「製法1」という)、並びに

## 【0024】

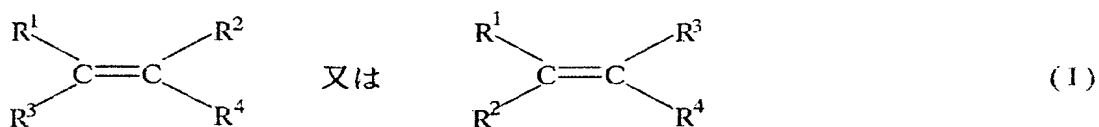
2. (A) 反応後、繰返し構造(I)となる官能基を有するモノマー（以下、「モノマー(I) P」という）、(B) 塩生成基含有モノマー並びに (C) モノマー(I) P 及び塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマー（以下、「(I) P 等と共重合可能なモノマー」という）を含有するモノクロル組成物及び／又は酸無水物を重合後、反応させて、繰返し構造(I) 及び必要なら反応させて塩生成基含有繰返し構造を生成させる方法（以下、「製法2」という）によって調製することができる。

## 【0025】

好適な水分散性ポリマーの代表例としては、式(I):

## 【0026】

## 【化3】



## 【0027】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は前記と同じ)

で表されるモノマー（以下、モノマー(I) という）と、塩生成基含有モノマーと、式(I) で表されるモノマー及び塩生成基含有モノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させてなるビニルポリマーが挙げられる。

## 【0028】

モノマー(I) の具体例としては、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、マレイン酸ステアリル、マレイン酸ジステアリル、マレイン酸モノベヘニル及びマレイン酸ジベヘニルが好ましい。これらのモノマーは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらのモノマーの中では、インク配合物に対する保存安定性及び共重合性の観点から、メタクリル酸ベヘニル及びアクリル酸ベヘニルがより好ましい。

## 【0029】

塩生成基含有モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられ、具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩があり、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロパン（メタ）アクリル酸エステル、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等及びこれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩があり、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタアクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。これらの塩生成基含有モノマーは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらの塩生成基含有モノマーの中では、共重合性及び保存安定性の観点から、メタクリル酸、アクリル酸等のアニオン性塩生成基を有する不飽和カルボン酸モノマーが好ましい。

### 【0030】

前記共重合可能なモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のアルキル基の炭素数が1～12である（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマー等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0031】

なお、前記（イソ又はターシャリー）及び（イソ）は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルを示す。

## 【0032】

モノマー(I) Pとしては、（メタ）アクリル酸ハロゲン化物が挙げられ、重合後、アルコール又はアミンと反応させて（メタ）アクリル酸エステル由来繰返し構造又は（メタ）アクリル酸アミド由来繰返し構造となる。

## 【0033】

製法1において、モノマー(I) と、塩生成基含有モノマーと、共重合可能なモノマーとの合計量100重量部に対して、モノマー(I) の量は20～80重量部、好ましくは30～70重量部、塩生成基含有モノマーの量は2～20重量部、好ましくは5～15重量部、共重合可能なモノマーの量は5～78重量部、好ましくは15～65重量部であることが、共重合性、保存安定性及びインク配合剤に対する混合安定性の観点から望ましい。

## 【0034】

製法2において、モノマーの量は、製法1のモノマー(I) の量を製法2のモノマー(I) Pの量に、製法1の塩生成基含有モノマーの量を、製法2の塩生成基含有モノマーの量に、製法1の共重合可能なモノマーの量を製法2の(I) P等と共重合可能なモノマーの量に置換した量である。

## 【0035】

水分散性ポリマーは、例えば、以下の方法によって調製することができる。

製法1:

- ① 炭素数13以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリルアミドを含有するモノマー組成物を共重合させる方法
- ② 炭素数13以上のアルキル基を有するマレイン酸エステル又はマレイン酸アミドを含有するモノマー組成物を共重合させる方法
- ③ 炭素数13以上の脂肪族アルコール又は炭素数13以上のアルキル基を有する1級アミン又は2級アミンと（メタ）アクリル酸ハロゲン化物又は無水マレイン

酸とを反応させた後、得られた反応生成物を含有するモノマー組成物を共重合させる方法

- ④ グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマーと炭素数13以上のアルキル基を含む脂肪酸とを反応させた後、得られた反応生成物を含有するモノマー組成物を共重合させる方法

製法2:

- ⑤ （メタ）アクリル酸ハロゲン化物又は無水マレイン酸を含有するモノマー組成物を共重合させた後、得られた重合体と炭素数13以上の脂肪族アルコール又は炭素数13以上のアルキル基を有する1級アミン又は2級アミンを反応させる方法

#### 【0036】

前記モノマー組成物を、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により重合させることにより、水分散性ポリマーを得ることができる。

#### 【0037】

これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いる溶剤としては、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族溶剤等が挙げられ、これら有機溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0038】

重合の際には、通常、重合開始剤が用いられる。重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好ましい。また、t-ブチルペルオクチラート、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化化物等のラジカル重合開始剤が挙げられる。

## 【0039】

重合開始剤の量は、モノマー全量の0.001 ~2.0 重量%、好ましくは0.01~1.5 重量%であることが望ましい。

## 【0040】

なお、重合時には、更に重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコラート、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジテルペン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー（2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量%以上のものが好ましい）、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環化合物等が挙げられ、これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0041】

重合条件は、ラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、重合温度は好ましくは30~100℃、より好ましくは50~80℃であり、重合時間は1~10時間程度である。

## 【0042】

なお、重合の際の雰囲気は、窒素等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

## 【0043】

重合反応終了後、反応溶液から再沈殿、溶剤除去等の公知の方法により、生成

した重合体を単離することができる。また、得られた重合体は、再沈殿を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することにより、精製することができる。

#### 【0044】

かくして得られるポリマーの重量平均分子量は、好ましくは3000～80000、より好ましくは3000～50000であることが、プリンタヘッドの焦げ付きを回避し、印刷後のインクの耐久性及び分散体の形成性を高める観点から望ましい。

#### 【0045】

また、水分散性ポリマーは、アニオン性塩生成基を有し、その酸価が30～120mgKOH/gであることが保存安定性及び吐出安定性の観点から好ましい。

#### 【0046】

疎水性染料の例としては、油性染料、分散染料等が挙げられる。水分散体の製造時に疎水性染料を溶解させるために使用される有機溶媒に対する疎水性染料の20℃での溶解度は、好ましくは2g/L以上、より好ましくは20～500g/Lである。

#### 【0047】

油性染料の種類には特に限定がない。好適な油性染料としては、例えば、C.I. ソルベント・ブラック3, 7, 27, 29 及び34ニグロシン系の黒色染料；C.I. ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び162；C.I. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び218；C.I. ソルベント・バイオレット3；C.I. ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35及び70；C.I. ソルベント・グリーン3 及び7；並びにC.I. ソルベント・オレンジ2 等が挙げられる。より好ましい油性染料としては、イエローとしてC.I. ソルベント・イエロー29及び30、シアンとしてC.I. ソルベント・ブルー70、マゼンタとしてC.I. ソルベント・レッド18及び49、ブラックとしてC.I. ソルベント・ブラック3 及びニグロシン系の黒色染料が挙げられる。

#### 【0048】

商業的に容易に入手しうる油性染料としては、例えば、Nubian Black PC-0850、Oil BlackHBB、Oil Black 860、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS

〔以上、オリエント化学（株）製〕、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE 1378、Neopen Blue807、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238(以上、BASF社製)等が挙げられる。

#### 【0049】

本発明に用いられる分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えばC.I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224 及び237 ;C.I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163;C.I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, , 206 , 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362 ;C.I. ディスパーズバイオレット33;C.I. ディスパーズブルー56, 60 , 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368 ;並びにC.I. ディスパーズグリーン6:1 及び9 等が挙げられる。

#### 【0050】

染料含有ポリマー粒子水分散体は、強制乳化法、転相乳化法、乳化重合法、懸濁重合法等の一般に知られている樹脂エマルジョンの製造法によって製造することができる。

#### 【0051】

疎水性染料を含有させたポリマー粒子の水分散体は、公知の乳化法によって製造することができる。該水分散体は、例えば、水不溶性ポリマー及び疎水性染料を有機溶媒に溶解させ、得られた溶液に必要な応じて中和剤を加えて水不溶性ポリマーの塩生成基をイオン化し、これに水を添加した後、必要な応じて分散機又は超音波乳化機を用いて分散を行ない、その有機溶媒を留去して水系に転相することによって得ることができる。

#### 【0052】

乳化機としては、一般的な超音波乳化機、超高圧ホモジナイザー、膜乳化機等が挙げられる。乳化機の中では、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイダイザー社製、商品名）、ナノマイザー〔特殊機化工業（株）製、商品名〕、超音波



ホモジナイザー〔日本精機製作所製〕等が挙げられる。

### 【0053】

染料含有ポリマー粒子水分散体の最低造膜温度は、特に制限はないが、望ましくは10℃以上であることが好ましい。

### 【0054】

水系インクは、染料含有ポリマー粒子水分散体と浸透性制御溶媒、界面活性剤及び保湿剤とを混合し、必要により濾過することにより、得られる。

### 【0055】

#### 【実施例】

#### 実施例 1

##### (1) ビニルポリマーの合成

500mL セパラブルフラスコに滴下ロート及びジムロート冷却管を装着し、充分に窒素置換した後、メタクリル酸トリデシル30g、アクリル酸2g、メトキシポリエチレングリコール#230メタクリレート8g、2-メルカプトエタノール0.4g及び2-ブタノン10gを入れ、還流しながら60℃に昇温した。滴下ロートにメタクリル酸トリデシル120g、アクリル酸8g、メトキシポリエチレングリコール#230メタクリレート32g、2-メルカプトエタノール1.6g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.6g及び2-ブタノン40gを入れ、3時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4gを加えてさらに2時間熟成した。熟成後、2-ブタノン150gを添加した。

このようにして重量平均分子量が6500のビニルポリマー溶液を調製した。

### 【0056】

##### (2) 染料含有ポリマー粒子水分散体

トルエン25gにマゼンタ染料〔オリエント化学(株)製、商品名:Oil Pink 312)2.5gを溶解させ、そこに前記(1)で得られたポリマー溶液5.0gを添加して充分に攪拌溶解した。溶解を確認後、1N水酸化カリウム水溶液1.74g及び精製水125gを添加し、さらに充分に攪拌した。

### 【0057】

攪拌後、超音波ホモジナイザーで400  $\mu$ Aで20分間乳化した。その後、加熱減

圧してトルエンを除去した。最後に0.8  $\mu\text{m}$  フィルターで濾過して、染料をビニルポリマーで内包化した染料含有ポリマー粒子水分散体を作製した。

### 【0058】

#### 製造例 2

##### (1) ビニルポリマーの合成

500mL セパラブルフラスコに滴下ロート及びジムロート冷却管を装着し、十分に窒素置換した後、メタクリル酸ベヘニル20g、メタクリル酸4g、メタクリル酸メチル16g、2-メルカプトエタノール0.4g、2-ブタノン10gを入れ、還流しながら60℃に昇温した。滴下ロートにメタクリル酸ベヘニル80g、メタクリル酸16g、メタクリル酸メチル64g、2-メルカプトエタノール1.6g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.6g及び2-ブタノン40gを入れ、3時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4gを加えてさらに2時間熟成した。熟成後、2-ブタノン150gを添加した。このようにして重量平均分子量が6000のビニルポリマー溶液を得た。

### 【0059】

##### (2) 染料含有ポリマー粒子水分散体

トルエン25gにシアン染料(BASF社製、Neozapon Blue 807)2.5gを溶解させ、そこに前記(1)で得られたポリマー溶液5.0gを添加して十分に攪拌溶解した。溶解を確認後、1N水酸化カリウム水溶液1.45g及び精製水125gを添加し、さらに十分に攪拌した。攪拌後、超音波ホモジナイザーで400  $\mu\text{A}$ で20分間乳化した。その後、加熱減圧してトルエンを除去した。最後に0.8  $\mu\text{m}$  フィルターで濾過して、染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

### 【0060】

#### 製造例 3

##### (1) ビニルポリマーの合成

500mL セパラブルフラスコに滴下ロート、ジムロート冷却管を装着し、十分に窒素置換した後、スチレン30g、無水マレイン酸2g、メタクリル酸エチル8g、2-メルカプトエタノール0.4g、2-ブタノン10gを入れ、還流しながら60℃に昇温した。滴下ロートにスチレン120g、無水マレイン酸8g、メタクリル酸エチル

32g、2-メルカプトエタノール1.6g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.6g 及び2-ブタノン40g を入れ、3時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4g を加えてさらに2時間熟成した。熟成後、トリデシルアルコール27g とトリエチルアミン0.09g を添加し、3時間熟成した。その後、2-ブタノン150gを添加して重量平均分子量が7200のビニルポリマー溶液を作製した。

#### 【0061】

##### (2) 染料含有ポリマー粒子水分散体

トルエン25g にイエロー染料〔有本化学(株)製、Oil Yellow 12〕2.5gを溶解させ、そこに前記(1)で得られたポリマー溶液5.0gを添加して十分に攪拌溶解した。溶解を確認後、1N水酸化カリウム水溶液1.63g 及び精製水125gを添加し、さらに十分に攪拌した。攪拌後、超音波ホモジナイザーで400  $\mu$ A で20分間乳化した。その後、加熱減圧してトルエンを除去した。最後に0.8  $\mu$ m フィルターで濾過して、染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

#### 【0062】

##### 製造例 4

##### (1) ビニルポリマーの合成

500mL セパラブルフラスコに滴下ロート及びジムロート冷却管を装着し、十分に窒素置換した後、メタクリル酸ステアрил30g、メタクリル酸2g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル8g、2-メルカプトエタノール0.4g及び2-ブタノン10g を入れ、還流しながら60℃に昇温した。滴下ロートにメタクリル酸ステアрил120g、メタクリル酸8g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル32g、2-メルカプトエタノール1.6g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.6g、2-ブタノン40g を入れ、3時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4g を加えてさらに2時間熟成した。熟成後、2-ブタノン150gを添加した。このようにして重量平均分子量が6900のビニルポリマー溶液を得た。

#### 【0063】

##### (2) 染料含有ポリマー粒子水分散体

トルエン25g にマゼンタ染料 (BASF製、Neopen Magenta 525)2.5g を溶解させ、そこに前記(1) で得られたポリマー溶液5.0gを添加して十分に攪拌溶解した。溶解を確認後、1N水酸化ナトリウム水溶液1.45g 及び精製水125gを添加し、さらに十分に攪拌した。攪拌後、超音波ホモジナイザーで400  $\mu$  Aで20分間乳化した。その後、加熱減圧してトルエンを除去した。最後に0.8  $\mu$  m フィルターで濾過して、染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

#### 【0 0 6 4】

##### 製造例 5

##### (1) ビニルポリマーの合成

500 mLセパラブルフラスコに滴下ロート及びジムロート冷却管を装着し、十分に窒素置換した後、メタクリル酸クロライド11g、メタクリル酸メチル16g、2-メルカプトエタノール0.27g 及び2-ブタノン10g を入れ、還流しながら60℃に昇温した。滴下ロートにメタクリル酸クロライド42g、メタクリル酸メチル16g、2-メルカプトエタノール1.06g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.06g及び2-ブタノン40g を入れ、3時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.27gを加えて更に3時間熟成した。熟成後、ステアリルアミン75g 及びトリエチルアミン28g を加えて更に3時間熟成した。その後、2-ブタノン150gを添加し、3  $\mu$  m メンブランフィルターで濾過した。溶媒を減圧蒸留によりすべて一旦留去し、1N水酸化ナトリウム水溶液230 を加えて3時間攪拌した。濾過し、水洗を3回実施して、再度濾過乾燥し、2-ブタノン150gを加えてポリマーを溶解した。このようにして重量平均分子量7500のビニルポリマー溶液を得た。

#### 【0 0 6 5】

##### (2) 染料含有ポリマー粒子水分散体

トルエン25g にイエロー染料 (BASF製、Neopen Yellow 075)2.5gを溶解させ、そこに前記(1) でえられたポリマー溶液5.0gを添加して十分に攪拌溶解した。溶解を確認後、1N水酸化カリウム水溶液1.45g 及び精製水125gを添加し、さらに十分に攪拌した。攪拌後、超音波ホモジナイザーで400  $\mu$  Aで20分間乳化した。その後、加熱減圧してトルエンを除去した。最後に0.8  $\mu$  m フィルターで濾過して

、染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0066】

比較製造例 1

製造例 1 のメタクリル酸トリデシルをメタクリル酸ドデシルに変更した以外は、製造例 1 と同様にして染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0067】

比較製造例 2

製造例 3 のトリデシルアルコールをドデシルアルコールに変更した以外は、製造例 3 と同様にして染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0068】

比較製造例 3

製造例 5 のステアリルアミンをドデシルアミンに変更した以外は、製造例 5 と同様にして染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0069】

比較製造例 4

製造例 1 の染料含有ポリマー粒子水分散体において、マゼンタ染料の量を1.5g、ポリマー溶液の量を7.0g、1N水酸化カリウム水溶液の量を2.43g に変更した以外は、製造例 1 と同様にして染料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0070】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 4

製造例 1 ～ 5 及び比較製造例 1 ～ 4 で得られた染料含有ポリマー粒子水分散体 8 重量部、トリメチルグリシン 10 重量部、尿素 5 重量部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 重量部、2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 1 重量部及び精製水 71 重量部を混合し、得られた混合液を0.5  $\mu$ mのフィルター〔アセチルセルロース膜、外径:2.5cm、富士写真フイルム（株）製〕を取り付けた容量25mLの針なしシリンジ〔テルモ（株）製〕で濾過し、粗大粒子を除去し、水系インクを得た。

各実施例で得られた水系インクは、いずれも色調及び耐擦過性に優れている。

【0071】

次に、得られた水系インクの物性を下記方法に基づいて評価した。その結果を表 1 に示す。

**【 0 0 7 2 】**

〔評価〕

(1) 印字濃度

上記配合のインクをキャノン（株）製のインクジェットプリンター用インクカートリッジBCI-21e に充填し、インクジェットプリンターBJC-430Jに装填し、インクジェット共用紙〔キャノン（株）製、商品名：インクジェット共用紙 PB Paper 〕にベタ印字し、25℃で1時間放置後、Macbeth 反射濃度計 RD-914 を用いて印字濃度を測定する。

**【 0 0 7 3 】**

(2) 印字信頼性

前記プリンターで前記用紙にA 4 テキスト文書を2000枚印字し、試験前後の印字品質を比較し、以下の評価基準に基づいて評価する。

〔評価基準〕

○：目詰まり、印字ヨレなし

△：目詰まりはないが、印字ヨレが若干あり（実用上問題あり）

×：目詰まり発生

**【 0 0 7 4 】**

実施例 6 ～10及び比較例 5 ～ 8

製造例 1 ～ 5 及び比較製造例 1 ～ 4 で得られた染料含有ポリマー粒子水分散体の固形分 5 重量部及び下記の浸透性制御溶剤 5 重量部又は界面活性剤 1 重量部に水を加えて100 重量部として水系インクを得た。この水系インクをフッ素樹脂製瓶に入れて60℃環境下に3 カ月保存する。下記の方法により試験を行い、インクの保存前後の粘度及び平均粒径の保持率を算出する。インクの粘度及び平均粒径の保存試験前後の保持率の許容範囲は、90～110 %である。

**【 0 0 7 5 】**

（浸透性制御溶剤）

イソプロパノール、2-ピロリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテ

ル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル

(界面活性剤)

アセチレノール EH [川研ファインケミカル (株)、商品名]

【0 0 7 6】

(1) 粘度

東機産業 (株) 製、RE80L 型粘度計 (ローター 1) を用い、20℃で100 r/min  
の粘度を測定した。

【0 0 7 7】

(2) 平均粒径

大塚電子 (株) 製、レーザー粒子解析システムELS-8000を用い、インクに含ま  
れている着色剤を含有するポリマー粒子の平均粒径 (以下、保存前の平均粒径と  
いう) を測定した。

【0 0 7 8】

(3) 粘度及び平均粒径の保持率

粘度及び平均粒径の保持率を、それぞれ、式：

$$\begin{aligned} \text{〔保持率〕} &= \text{〔保存後の平均粒径又は粘度〕} \div \text{〔保存前の平均粒径又は粘度〕} \\ &\times 100 \end{aligned}$$

に従って求めた。その結果を表 2 ～ 3 に示す。

【0 0 7 9】

【表 1】

実施例番号	印字濃度	印字信頼性
1	1.02	○
2	1.06	○
3	1.10	○
4	1.05	○
5	1.05	○
比較例 1	1.05	△
2	1.03	△
3	1.01	△
4	0.79	×

【 0 0 8 0 】

【表 2】

実施例 番号	粘度の保持率（％）				
	イソプロパノール	2-ピロリジン	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	トリエチレングリコール モノブチルエーテル	アセチレノール EH
6	99	101	102	108	102
7	98	103	104	100	100
8	105	98	99	107	104
9	96	99	100	97	99
10	102	104	102	103	103
比較例 5	125	124	126	136	123
6	129	120	125	120	129
7	132	133	128	130	128
8	89	98	97	87	99

【 0 0 8 1 】



【表 3】

実施例 番号	平均粒径の保持率 (%)				
	イソプロパノール	2-ピロリジン	ジエチレングリコール モノアシルエーテル	トリエチレングリコール モノアシルエーテル	アセチレノール EH
6	101	98	96	98	95
7	99	102	99	97	104
8	102	105	105	95	102
9	105	101	102	94	101
10	96	100	99	102	99
比較例 5	125	142	128	142	127
6	121	136	127	115	120
7	132	146	129	121	124
8	101	99	106	94	99

## 【0082】

表1～3に示された結果から、各実施例で得られた水系インクは、保存安定性及び印字信頼性に優れ、高い印字濃度を発現するものであることがわかる。

## 【0083】

## 【発明の効果】

本発明の水系インクは、保存安定性に優れ、高い印字濃度を発現し、色調に優れ、耐擦過性に優れた印字物を与えるものである。また、本発明の水系インクは、インクジェット記録に使用した際に、前記特性に加えて、印字信頼性に優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

保存安定性に優れ、高い印字濃度を発現し、色調に優れ、耐擦過性に優れた印字物を与える水系インクを提供すること、及びインクジェット記録に使用した際に、前記特性に加えて、印字信頼性に優れた水系インクを提供すること。

【解決手段】

炭素数13以上のアルキル基を側鎖に有する水分散性ポリマーのポリマー粒子の水分散体及び疎水性染料を含有してなる水系インク。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 8 2 3 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

新規登録

住 所  
氏 名

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号  
花王株式会社

2. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 8 日

名称変更

住所変更

住 所  
氏 名

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号  
花王株式会社